

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/054925 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 25/32, C08K 3/32, C08L 101/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015512
- (22) 国際出願日: 2003年12月4日 (04.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-352137 2002年12月4日 (04.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 丸尾カルシウム株式会社 (MARUO CALCIUM COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 笠原 英充 (KASAHARA, Hidemitsu) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社内 Hyogo (JP). 青山 光延 (AOYAMA, Mitsunobu) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社内 Hyogo (JP). 吉野 英武 (YOSHINO, Hidetake) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 伊丹 健次 (ITAMI, Kenji); 〒530-0047 大阪府 大阪市北区西天満 3 丁目 2 番 4 号 大三ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: CALCIUM PHOSPHATE BASE PARTICULATE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND COMPOSITION COMPRISING THE COMPOUND

(54) 発明の名称: リン酸カルシウム系微粒化合物、その製造方法、及び該化合物を含有してなる組成物



(57) Abstract: A calcium phosphate base particulate compound characterized by satisfying the relationships: (a) $20 \leq S_w \leq 300$ (BET specific surface area, m^2/g), (b) $1 \leq T_g \leq 150$ (heat loss per g of calcium carbonate at temperature from 250 to 500°C, mg/g), (c) $0.005 \leq D_{x50} \leq 0.5$ (counted from large particle side, cumulative 50% average diameter calculated from TEM measurements, μm), and (d) $1.5 \leq D_{x50}/\sigma_x \leq 20$ (standard deviation $\{\ln(D_{x16}/D_{x50})\}$). This calcium phosphate base particulate compound excels in not only particle uniformity and dispersion but also thermal stability, so that it finds application in the production of, for example, a resin composition excelling in antiblocking properties, a resin composition excelling in printability or a food composition such as a calcium enriched milk of good flavor exhibiting reduced deposition tendency.

(57) 要約: (a) $20 \leq S_w \leq 300$ (BET比表面積 m^2/g)、(b) $1 \leq T_g \leq 150$ (250~500°Cにおける炭酸カルシウム 1 g 当たりの熱減量 (mg/g))

[続葉有]



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

)、(c) $0.005 \leq D \times 50 \leq 0.5$ (TEMで観察し、算出した大きな粒子側から起算した累計50%の平均直径(μm))、(d) $1.5 \leq D \times 50 / \sigma \times \leq 20$ (標準偏差 $\{ \ln(D \times 16 / D \times 50) \}$) を満足することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物を提供する。本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、粒子の均一性及び分散性に優れるとともに、熱安定性に優れ、例えば、耐ブロッキング性に優れた樹脂組成物、印刷適性に優れた樹脂組成物や、沈降しにくく風味の良好なカルシウム強化牛乳等の食品組成物を提供する。

明 細 書

リン酸カルシウム系微粒化合物、その製造方法、及び該化合物を含有してなる組成物

技術分野

本発明は、粒子の分散性や熱安定性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物、その製造方法、及び該化合物を含有してなる組成物に関するものである。

本発明で得られる新規なリン酸カルシウム系微粒化合物は、ブロッキング防止剤、光散乱剤、製紙用受層剤、製紙用サイズ剤、軽量化剤、寸法安定剤、平面平滑剤、補強剤等の機能性樹脂複合物として有用である他、塗料用顔料、化粧料、セラミックス原料、歯科用歯磨剤、ガラス研磨剤、触媒、医薬、薄膜、食品用（栄養補給剤）等の各分野にも使用可能である。また、各種の用途を複合させることにより、更に新規な用途展開が期待される。

背景技術

従来のリン酸カルシウム系化合物としては、リン酸二水素カルシウム（第一リン酸カルシウム）、リン酸一水素カルシウム（第二リン酸カルシウム）、リン酸三カルシウム（第三リン酸カルシウム）、ハイドロキシアパタイト等の無機リン酸カルシウムが挙げられる。これらは主に食品添加物、歯科用歯磨剤、懸濁重合用分散剤、生体材料等に使用されているが、高度な粒子径の制御等はなされておらず、例えば粒子の均一性や分散性が求められる樹脂フィルム用やインクジェット塗層顔料などの高度な分野においては、満足に使用することができないのが現状であ

る。特に安定性が高いハイドロキシアパタイトの製造方法としては、例えば、日本国特開昭53-111000号公報、日本国特開昭61-151010号公報において、難溶性リン酸カルシウムを出発原料とした製造方法が公開されているが、難溶性無機リン酸カルシウムをリン酸原とするためエネルギーコストが高過ぎたり、均一な粒子を作製するには原料形体が残存しやすいなどの問題がある。

前記要望に対して、例えば、日本国特開平9-25108号公報には、水溶性リン酸を出発原料にした花卉状を有する球状リン酸カルシウムは、粒子の均一性や分散性が高く、樹脂フィルム分野におけるブロッキング防止剤用添加剤やインクジェット塗層顔料として有効であることが開示されている。しかしながら、多孔質構造であるため熱安定性の面で必ずしも満足できず、また該粒子を添加した樹脂フィルムは黄変劣化やボイド促進による粒子の脱落等の問題を含んでいる。また、該樹脂フィルムの用途である磁気記録媒体や熱転写記録媒体はフィルムの薄膜化が進んでおり、該フィルムに対応した0.5 μm 以下のナノスケール粒子を製造するには、粒子の均一性や分散性に課題が残されているのが現状である。特に、近年目覚ましく発展している液晶用光学フィルム用途においては、例えば偏光フィルムや反射防止フィルム、輝度向上フィルム、光学補償（位相差）フィルム等、様々な光学特性フィルムが用いられており、ナノ粒子を添加した光散乱制御剤が熱望されている。

また、インクジェット塗層（受容層）顔料の場合、インクの吸収性は良好であるものの、特にフォトグレード用塗層面としての光沢性や解像力には、さらなる微粒子化が課題とされている。

一方、近年のカルシウム摂取量が不足がちな食生活から、カルシウム強化した食品（栄養強化剤）が注目されているが、例えば、牛乳、ヨーグルト、清涼飲料などの食品分野には、沈降がなく無味無臭のさらな

る微粒子品が望まれている。

本発明は、上記従来のリン酸カルシウム化合物の課題であった熱安定性や、粒子の均一性及び分散性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物を提供することを目的とする。

本発明は上記実情に鑑み、粒子の均一性及び分散性に優れるとともに、熱安定性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物、これを簡便かつ安価に製造する方法、及び該リン酸カルシウム系微粒化合物を添加してなる樹脂組成物、食品組成物を提供するものである。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、pH 5～12の範囲で合成し、所定時間熟成を行った後、所定温度で加熱処理することにより、粒子が均一で、分散性及び熱安定性に優れたリン酸カルシウム系微粒化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の開示

即ち、本発明の第一は、下記の式(a)～(d)を満足することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物内容とする。

$$(a) \quad 20 \leq S_w \leq 300 \quad (\text{m}^2 / \text{g})$$

$$(b) \quad 1 \leq T_g \leq 150 \quad (\text{mg} / \text{g})$$

$$(c) \quad 0.005 \leq D_{x50} \leq 0.5 \quad (\mu\text{m})$$

$$(d) \quad 1.5 \leq D_{x50} / \sigma_x \leq 20$$

但し、

S_w : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g)

T_g : 30～250℃までのリン酸カルシウム系微粒化合物1g当たりの熱減量 (mg / g)

D_{x50} : 透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、算出した大きな粒子

側から起算した累計 50 % のときの平均直径 (μm)

σx : 標準偏差 $\{ \ln (D_{x16} / D_{x50}) \}$

D_{x16} : 透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、算出した大きな粒子
径側から起算した累計 84 % のときの平均直径 (μm)

本発明の第二は、カルシウム化合物と水溶性リン酸化合物とを、pH 5 ~ 12 の範囲で反応させてリン酸カルシウム化合物を合成し、0.1 ~ 24 時間熟成 (エージング) を行った後、さらに 95 ~ 180 °C で加熱処理することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物の製造方法を内容とする。

本発明の第三は、前記リン酸カルシウム系微粒子が樹脂に添加されてなることを特徴とする樹脂組成物を内容とする。

本発明の第四は、前記リン酸カルシウム系微粒子が食品に添加されてなることを特徴とする食品組成物を内容とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で得られたリン酸カルシウム系微粒化合物粉体の TEM 写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を更に詳細に説明する。

(a) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の窒素吸着法による BET 比表面積値 (S_w) であり、粒子の大きさを指標としたもので、 $20 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが必要である。BET 比表面積 (S_w) が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合、例えば食品用として清涼飲料に添加した場合、沈降しやすくなる。一方、 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、粒子の大きさが小さ過ぎるため分散安定性が悪く、本発明の目的である熱安

定性に問題を生じたり、清涼飲料等に懸濁させた場合に溶けてしまうなどの問題が生じる。従って、好ましくは $25 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $30 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

(b) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の熱安定性を数値化したものであり、 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ におけるリン酸カルシウム系微粒化合物 1 g 当たりの熱減量 (Tg) が、 $1 \sim 150 \text{ mg} / \text{g}$ であることが必要である。熱減量 (Tg) が $1 \text{ mg} / \text{g}$ 未満の場合、粒子の熱安定性は良好となるが、微粒子になると結晶粒子の分散性を損なうため、例えばインクジェット用塗層顔料として使用する場合、画像の鮮明性や光沢性が悪化する等の問題を生じる。一方、 $150 \text{ mg} / \text{g}$ を超えると、例えば樹脂フィルム用ブロッキング防止剤に使用した場合、樹脂を劣化促進させ黄変劣化やボイド生成の原因となる。従って、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg} / \text{g}$ 、より好ましくは $1 \sim 50 \text{ mg} / \text{g}$ である。

熱減量 (Tg) は、リガク社製 TG-8110 型を用い、直径 10 mm の試料パン (白金製) にリン酸カルシウム系微粒化合物を約 100 mg 採取し、昇温速度 $15^\circ\text{C} / \text{分}$ で $250 \sim 500^\circ\text{C}$ までの熱減量を測定し、リン酸カルシウム系微粒化合物 1 g 当たりの熱減量率 (mg / g) を求めたものである。

(c) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 径で算出した平均直径である。具体的には、粒子を TEM で観察撮影した後、座標読み取り装置 (デジタイザー) を用い、粒子の長径部分 (定方向最大径) の読み取り作業を各粒子 (サンプル数 100 個) について行い、算出した平均粒子直径 (D_{x50}) が、 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが必要である。 D_{x50} が、 $0.005 \mu\text{m}$ 未満の場合、前記したように粒子が小さ過ぎるため、本発明の目的や用途には不適である。一方、 $0.5 \mu\text{m}$ を超えると、本発明の目的や用

途には粒子径が大き過ぎて使用できない。従って、好ましくは $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。また、粒子の形状は特に限定されるものでなく、球状、六角板状、立方状、針状、棒状、柱状等が挙げられ、用途により使い分けすることができる。

(d) 式は、TEM径で算出した D_{x50} を σ_x （標準偏差）で除した値である。 D_{x50} / σ_x が1.5未満の場合、粒子の均一性が不十分で本発明の目的や用途には不適當である。一方、20を超えると、粒子形状が真球状に限定されるため、好ましくは $2 \sim 20$ 、より好ましくは $2.5 \sim 20$ である。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、上記式(a)～(d)の他に、更に式(e)、(f)を満足することが好ましい。

(e) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物粒子の懸濁系での分散性を実際の分析機器と比較し、写真径とのギャップを数値化したもので、粒度分布測定機器で算出した平均粒子径(D_{xs50})を、TEMで算出した平均粒子径(D_{x50})で割った α 値が、 $0.5 \sim 5$ であることが好ましい。 α が5を超えると、粒子の分散性が不十分となり本発明の目的や用途に使用できない場合がある。従って、より好ましくは $0.5 \sim 4$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 3$ である。

(f) 式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物粒子の懸濁系での均一性を実際の分析機器と比較し、写真径とのギャップを数値化したものである。粒度分布測定器で算出した β 値が、 $0 \sim 3$ であることが好ましい。 β が3を超えると、粒子の均一性が不十分となり本発明の目的や用途に使用できない場合がある。従って、より好ましくは $0 \sim 2.5$ 、更に好ましくは $0 \sim 2$ である。

尚、式(e)、(f)の粒度分布は、下記の配合材(I)と(II)を140mlマヨネーズ瓶に秤量し、超音波分散機にて予備分散させた

ものを試料としてレーザー回折式粒度分布計（島津製作所社製：S A L D - 2 0 0 0）により測定を行った。

(I) 本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物固形分 2 . 0 g

(II) 水 4 0 g

特に、予備分散として用いる超音波分散は、一定条件で行う方が好ましく、本発明では超音波分散機としてU S - 3 0 0 T（日本精機製作所社製）を用い、電流値3 0 0 μ Aの下、6 0秒間の一定条件で予備分散させた。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、更に、式（g）、（h）を満足することが好ましい。

（g）式は、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物粒子の粉体物性を数値化したものである。水銀圧入法（ポロシメーター）にて測定した0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 μ mの範囲における細孔分布において、水銀圧入量が最大となる値（D y p）の平均細孔直径（D x p）であり、リン酸カルシウム系微粒化合物粒子間の隙間の細かさを意味するものである。

（a）式の（窒素）ガス吸着法で示される粒子の細かさではなく、2次粒子径の分散性を意味しており、0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 μ mであることが好ましい。平均細孔直径が0 . 0 0 5 μ m未満の場合、1次粒子もしくは2次粒子が細か過ぎるため経時安定性や熱安定性に問題が生じやすい。0 . 5 μ mを超えると、粒子の分散性もしくは粒子径が大き過ぎるため、本発明の目的用途に使用できない場合がある。従って、より好ましくは0 . 0 0 7 ~ 0 . 1 μ m、更に好ましくは0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 μ mである。

（h）式は、（g）式の平均細孔径の数を示した指標である。前記したように、細孔径が小さいほど細孔容積も小さくなるため、最大水銀圧入量（D y p）と、（g）式の平均細孔直径（D x p）を加味するこ

とにより、本発明における好ましい細孔径量（数）を指標とすることができる。本発明において好ましい平均細孔径量（ D_{yp}/D_{xp} ）は、20～200である。 D_{yp}/D_{xp} が20未満の場合、平均細孔直径が大き過ぎるため、粒子の均一性や分散性に問題が生じやすく、樹脂組成物中の分散性が得られにくい。200を超えると平均細孔直径が極端に小さ過ぎるため、1次粒子もしくは2次粒子の経時安定性に問題が生じ易い。従って、より好ましくは30～200、更に好ましくは40～200である。

また、微粒子の分散性を高める目的で、適当な非金属イオンを含有させることも有効である。適当な非金属イオンを含有させると、微粒子表面の安定性を向上させる効果もある。適当な非金属イオンとしては、カルシウムイオンの原子半径より大きく、リンイオンの原子半径より小さいものが好ましく、具体的には塩素イオン等が好ましい。非金属イオンの含有量としては、特に限定するものではないが、通常10～50000ppmである。10ppm未満の含有の場合、前記した分散性や安定性を高める効果が得られにくく、50000ppmを超えると、熱安定性の面で問題が生じる場合があり、本発明の目的である熱安定性のある微粒子が得られにくい。従って、より好ましくは30～30000ppm、更に好ましくは50～10000ppmである。非金属イオンの含有量の調節は、例えば、使用原料や、粒子径の大きさ（ S_w ）を調整することで可能である。従って、特に塩素系の原料を用い、本発明の粒子の比表面積が高いほど、非金属イオンの含有量は多くなりやすい。尚、「含有」という用語は、化学的吸着及び物理的吸着の両方を含む。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の結晶形態は、特に限定されるものでなく、非晶質リン酸カルシウム（略号ACP、化学式 Ca_3

(PO_4)₂ · nH₂O)、フッ素アパタイト (略号FAP、化学式Ca₁₀(PO_4)₆F₂)、塩素アパタイト (略号CAP、化学式Ca₁₀(PO_4)₆Cl₂)、ヒドロキシアパタイト (略号HAP、化学式Ca₁₀(PO_4)₆(OH)₂)、リン酸八カルシウム (略号OCP、化学式Ca₈H₂(PO_4)₆ · 5H₂O)、リン酸三カルシウム (略号TCP、化学式Ca₃(PO_4)₂)、リン酸水素カルシウム (略号DCP、化学式CaHPO₄)、リン酸水素カルシウム二水和物 (略号DCPD、化学式CaHPO₄ · 2H₂O)、二リン酸カルシウム (Ca₂P₂O₇) 等が例示でき、これらは単独で又は2種以上組み合わせてもよい。これらの中でも組成の安定性が高いという観点からヒドロキシアパタイトが好ましい。尚、ヒドロキシアパタイトのCa/P比は、通常1.50~2.00の範囲で、好ましくは1.57~1.80、更に好ましくは1.62~1.72の範囲である。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の粒子径を制御するために、例えば、錯体形成物質を用いることも可能である。本発明に使用可能な錯体形成物質としては、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸等のヒドロキシカルボン酸、グルコン酸、酒石酸等のポリヒドロキシカルボン酸、イミノジ酢酸、エチレンジアミン4酢酸、ニトリロトリ酢酸等のアミノポリカルボン酸、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸等のアミノポリカルボン酸、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリル等のケトン類、グルタミン酸、アスパラギン酸等のアミノ酸、硫酸、硼酸、リン酸、フッ素酸等の無機酸と、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いることが可能である。これらの中でも、例えば食品用添加剤用途で用いる場合は、クエン酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸等を一般的に用いることができる。また樹脂用添加剤用途では、

本発明の目的用途である熱安定性を考慮すると、硫酸、硼酸等の無機酸等が好ましい。

また、錯体形成物質の含有量は本発明の目的である粒子の安定性に問題がない程度の量であれば特に限定されないが、リン酸カルシウム系微粒化合物に対して、通常0.05～200重量%である。0.05重量%未満の場合、添加効果が得られに難く、一方、200重量%を超えると、粒子の安定性に問題が生じやすい。従って、より好ましくは0.1～100重量%、更に好ましくは0.5～50重量%である。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の製造方法は特に限定されないが、アルカリ側もしくは酸性側で高温（水熱）熟成を行うと、アルカリ側では粒子の分散性が悪化しやすく、また、酸性側ではリン酸カルシウム結晶の単一化や酸溶解による結晶形の安定性に問題を生じやすい。また、加熱処理温度を1MPa（180℃）以上の高圧ガス領域で行うと、工業的に極めてコスト高となる。従って、前記した問題を鑑み、本発明の課題である粒子の分散性や均一性、結晶安定性を工業化レベルの製造方法で調整するためには、様々な製造ファクターを調整した方が好ましい。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の好ましい調製条件は下記の通りである。

（反応条件）

- | | |
|-----------------|---------------|
| (1) カルシウム化合物濃度 | : 1～30（重量%） |
| (2) 水溶性リン酸化合物濃度 | : 1～30（重量%） |
| (3) 反応温度 | : 4～50（℃） |
| (4) 滴下時間 | : 0.1～10（時間） |
| (5) 攪拌羽根周速 | : 0.5～50（m/s） |
| (6) リン酸化時のpH | : 5～12 |

- (7) 熟成（エージング）時間 : 0.1～24（時間）
（熱処理条件）
(8) リン酸カルシウム系化合物濃度 : 0.5～20（重量％）
(9) 加熱処理温度 : 95～180（℃）
(10) 加熱処理pH : 5～10
(11) 加熱処理時間 : 1～48（時間）
(12) 攪拌羽根周速 : 0.5～50（m/s）

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の好ましい製造方法について、具体的に説明する。

（反応条件）

(1) のカルシウム化合物の濃度及び(2) の水溶性リン酸化合物の濃度は、それぞれ1～30重量％が好ましい。濃度は濃くなる程、粒子径を小さくする効果があるため、径の大きさを制御するのに有効である。但し、1重量％未満の場合、生産性が低くコスト高になるばかりでなく、粒子が大きくなりやすいため、本発明の微粒用途には適合しにくい。一方、30重量％を超えると、反応後の一次粒子の凝集性が強く、熟成や加熱処理を行っても所望の分散性が得られにくい。従って、より好ましくは2～15重量％、更に好ましくは3～12重量％である。

また、(1) のカルシウム化合物の種類としては、不溶性カルシウムを除けば特に限定されるものでなく、水溶性カルシウムもしくは難溶性カルシウムどちらも使用可能である。具体的には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、シュウ酸カルシウム、臭化カルシウム等が例示でき、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることは可能である。

また、(2) のリン酸カルシウム系化合物としては、例えば、リン酸とそれらのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等が挙げられる。

尚、(1) と (2) のモル比は、リン酸カルシウムの理論生成量から大きく偏らない程度で反応を行う方が、生産性の面で適当である。

(3) の反応温度は、4 ～ 50℃ が好ましい。反応温度は、温度が低い程、粒子径を小さくする効果があるため、径の大きさを制御するのに有効である。但し、反応温度が 4℃ 未満の場合、物性面では特に問題はないが、コスト的に負荷がかかりやすく、一方、50℃ を超えると粒子の均一性や分散性で問題が生じやすく本発明の用途には適合しにくい。従って、より好ましくは 10 ～ 40℃、更に好ましくは 15 ～ 35℃ である。

(4) の滴下時間は、0.01 ～ 10 時間が好ましい。滴下時間は、粒子の形状制御のための重要なファクターの一つである。滴下時間が短時間である程、粒子径を小さく効果があるが、滴下時間が短いと pH 挙動が大きく結晶性（熱安定性）が低下しやすい。特に滴下時間が 0.01 時間未満になると、pH 制御や難しく粒子の結晶性に問題が生じやすい。一方、10 時間を超えると、結晶性は安定性しやすいが、粒子径が肥大化し凝集性も生じやすい。従って、より好ましくは 0.1 ～ 5 時間、更に好ましくは 0.2 ～ 3 時間である。

尚、滴下方法は、(1) のカルシウム化合物を (2) の水溶性リン酸化合物に滴下反応させてもその反対でもよく、特に限定されないが、後記する (6) の pH 範囲でリン酸化反応を行える方法が適当である。

(5) の攪拌羽根周速は、粒子径制御の重要なファクターの一つであるため、一定以上の攪拌力で攪拌することが好ましい。一定以上の攪拌力とは、懸濁液系全体が均一に攪拌できる程度の攪拌力で、攪拌の機構としては、パドル、タービン、プロペラ、高速インペラ、ホモミキサー等の攪拌機が使用できる。また、容器に邪魔板を取り付けた方が好ましい。攪拌力は、通常攪拌羽根周速が、0.5 ～ 50 m/s である。0.

5 m/s 未満の場合、微粒子スラリーを均一に混合攪拌し難く、一方、50 m/s を超えると、反応装置を大型化するのに支障をきたしやすいため、より好ましくは1～30 m/s、更に好ましくは3～15 m/s である。

(6) のリン酸化時のpHは、通常5～12が好ましい。pH5未満の酸性領域になると、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、リン酸カルシウムの溶解性により収率が低下するだけでなく所望の結晶構造が得られ難い。一方、pH12を超えると、アルカリが粒子間凝集を引き起こす原因になり所望の分散性が得られ難い。従って、より好ましくはpH5.5～10、更に好ましくはpH6～9である。

(7) の熟成とは、反応後、そのままの状態（エージング）にしておくことであり、熟成時間は0.1～24時間が好ましい。熟成を行うと未反応の残存イオン等が無くなりやすくなるだけでなく、凝集粒子が解れやすい等、加熱処理前に行っておくことは有効である。熟成時間が0.1時間未満の場合、十分な効果が得られにくい。24時間を超えると、時間を費やす割には低く、却ってコスト高になりやすい。従って、より好ましくは0.2～12時間、更に好ましくは0.3～10時間である。

（加熱処理条件）

加熱処理は、粒子の結晶化度を促進させることが目的である。特に粒子表面は、微粒子になればなるほど表面の結晶格子が乱れやすく不安定なため、溶解して他の粒子と接合して凝集しやすくなる。これを抑制するため、加熱処理が行われる。

(8) のリン酸カルシウム系化合物濃度は、通常0.5～20重量%が好ましい。0.5重量%未満では、生産性が低くコスト高になりやすく、一方、20重量%を超えると、凝集粒子の分散性が進みにくい。従

って、より好ましくは1～15重量%、更に好ましくは1.2～12重量%である。

(9)の加熱処理温度は95～180℃が好ましい。95℃未満では、表面の結晶性安定性を高めるのに相当量の時間を費やさなければならず、生産性に問題を生じやすい。一方、180℃(1MPa)を超えると、高压ガス領域になり、反応タンクの大型化に支障をきたしやすい。従って、より好ましくは100～170℃(0.1～0.8MPa)、更に好ましくは120～160℃(0.2～0.63MPa)である。

(10)の加熱処理のpHは、粒子の安定性や結晶形体に影響を及ぼす要因の一つであり、pH5～10が好ましい。pHが5未満の場合、前記したように酸性領域になるため、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は溶解しやすく、結晶安定性や形状面で問題を生じやすい。一方、pH10を超えると、アルカリが粒子表面と接合しやすく所望の分散性が得られ難い。従って、より好ましくはpH5.5～9.5、更に好ましくはpH6～9である。

(11)の加熱処理時間は、熟成温度によっても異なるため一概に規定されないが、通常1～48時間である。1時間未満の場合、加熱処理温度を高温にする必要性があるので好ましくなく、一方、48時間を超えると、生産性の面でコスト高になりやすく、却って、加熱処理温度を高温側にする方が好ましい。

(12)の攪拌羽根周速は、反応時と異なり、粒子径や形態制御の目的ではなく、均一攪拌が目的であるため、通常0.5～50m/sの範囲であれば十分である。

上記方法で化合・熟成及び加熱処理を行った後に、スラリー中に含まれるアルカリ金属イオン等の夾雑イオンを濾過水洗することが望ましい。また、濾過の電気伝導度は特に限定されないが、通常1000μS

／cm以下が好ましく、より好ましくは $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。

水洗方法に関しては特に制限はなく、シックナー、オリバー、ロータリーフィルター、フィルタープレス等を用い、水洗・濃縮を行うことができる。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、粒子の分散性や安定性を高めるため、表面処理剤で処理（被覆）することが可能である。

表面処理量に関しては、式（a）のBET比表面積や（b）の熱減量によって左右されるため一概に規定されないが、通常0.1～50重量％である。表面処理量が0.1重量％未満の場合、乾燥・粉末化の際、未処理面同士で2次凝集を形成するため分散不良の原因となりやすい。一方、50重量％を超えると、表面処理剤過多による表面処理剤の遊離や熱安定性不良による樹脂への悪影響が起きやすい。

使用される表面処理剤は特に限定されないが、通常、水溶性界面活性剤や水溶性安定化剤、表面改質剤を用いることができる。

水溶性界面活性剤としては、例えば、マレイン酸－オレフィン（炭素数が4～8）共重合体の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等）、マレイン酸－スチレン共重合体の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等の重合物（オリゴマー）、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物等の重縮合物、リグニンスルホン酸ナトリウム等の天然物（誘導体）、ポリアクリル酸の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等）、アクリル酸－マレイン酸共重合体の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等）等のカルボン酸

系重合物、ポリカルボン酸の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等）、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等の縮合系無機物、その他、上記以外の一般的なアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ポリグリセリン脂肪酸エステル、（HLBが8以上の）ショ糖脂肪酸エステル等で代表される非イオン性活性剤等が例示できる。

また、水溶性安定化剤としては、加工澱粉、CMC、HEC、MC、HPC、ゼラチン、プルラン、アルギン酸、グアーガム、ローカストガム、キサンタンガム、ペクチン、カラギーナン、アラビアガム、ガディガム等の天然系・半合成水溶性高分子系、ポリビニルアルコール、アクリル酸系ポリマー、エチレンイミン系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアミジン、イソプレン系スルホン酸ポリマー等の合成系水溶性高分子等が例示できる。

表面改質剤としては、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤、ナフテン酸に代表される脂環族カルボン酸、アビエチン酸、ピマル酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸に代表される樹脂酸及びこれらの不均化ロジン、水添ロジン、2量体ロジン、3量体ロジンに代表される変成ロジン、アクリル酸、メタクリル酸、シェウ酸、クエン酸等の有機酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸に代表される飽和脂肪酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リシノール酸に代表される不飽和脂肪酸、繊維素化合物、シロキサン化合物等が例示できる。

上記表面処理剤は単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの表面処理剤のうちで、特にポリアクリル酸の塩（ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等）、ポリカルボン酸の塩

(ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等)、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アラビアガム等が本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物の分散安定化及び低粘度化の点で好ましい。

表面処理剤の表面処理方法は、特に限定されるものでなく、湿式処理の場合、所定量のリン酸カルシウム系微粒化合物水懸濁に均等に攪拌できる攪拌力又は濃度で、前記した表面処理剤を十分に混合すれば良い。また、さらに機械的な湿式分散処理で粒子の分散性をさらに向上させる調製方法も使用可能である。湿式分散処理機としては、湿式粉碎機、高圧乳化分散機、超音波分散機等が使用することができる。また表面処理後に粉体化する場合は、噴霧乾燥機又は箱形乾燥機を用いて乾粉化することにより、本発明の目的とするリン酸カルシウム系微粒化合物を調製することができる。

乾式処理の場合、前記した表面処理剤の融点以上の温度で、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー等を使用し、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物を調製することが可能である。

上記の如くして得られる本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、各種樹脂に好適であり、例えば、フィルム等の成形用樹脂、インク吸着層塗装用等の製紙用樹脂等に使用することができる。例えば、フィルム用樹脂に添加した場合、薄膜ベースフィルム樹脂のアンチブロッキング性や、光学用光散乱性の効果を発揮し、樹脂との密着性や透明性に優れたフィルム用樹脂が得られる。

成形用樹脂としては、特に限定されるものでないが、ポリエチレン(P E)、塩化ビニル(P V C)、ポリプロピレン(P P)、ポリスチレン(P S)、エチレンービニルアルコール共重合(E V O H)、A B

S、AS、アクリル(PMMA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ塩化ビニルデン(PVDC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等に代表される汎用樹脂；ポリアミド(PA)、ポリアクリルニトリル(PAN)、ポリアセタール(POM)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)等に代表される汎用エンジニアリングプラスチック；ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリイミド(PI)、アラミド、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリサルホン(PSF)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアリレート(PAR)、液晶ポリマー(LCP)、フッ素樹脂(FR)等に代表されるスーパーエンジニアリングプラスチック；フェノール、メラミン、エポキシ、ポリウレタン、シリコーン等で代表される熱硬化性樹脂；生分解・半合成樹脂(PBS系、PBSA系、PCL系、PLA系、PCL系、セルロース系)等の樹脂が例示できる。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中で、特にポリオレフィンや飽和ポリエステル樹脂は本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物を適用することにより、アンチブロッキング性において、またPCやPMMA、半合成樹脂等の透明性の高い樹脂は光学用光散乱性において、顕著な効果が得られる。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物と成形用樹脂との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定されるが、通常樹脂100重量部に対してリン酸カルシウム微粒化合物0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部である。必要に応じ、安定剤等の各種添加剤を添加してもよい。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物を製紙用樹脂に配合した場合、インクの吸収性、解像度などの点において従来のリン酸カルシウムと比べ、優れた組成物が得られる。製紙用樹脂は特に限定されないが、水可溶性、水分散性、アルコール等の溶剤分散性の樹脂が挙げられる。例えばPVAまたはその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉又はその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチン又はその変性体、カゼイン又はその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレートブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸又はその共重合体、アクリル酸エステル共重合体等を例示することができ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物と製紙用樹脂との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定されるが、通常樹脂100重量部に対してリン酸カルシウム系微粒化合物10～1000重量部、好ましくは50～500重量部である。必要に応じ、安定剤等の各種添加剤を添加してもよい。

本発明の樹脂組成物については、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物以外に、粘性、その他の物性を調整するために、コロイド炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、コロイダルシリカ、酸化チタン（ルチル、アナターゼ）、タルク、カオリン、ゼオライト、樹脂バルーン、ガラスバルーン等の無機充填剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の可塑剤、トルエン、キシレン等の石油系溶剤、アセトン、メチ

ルエチルケトン等のケトン類、セロソルブアセテート等のエーテルエステル等に例示される溶剤、或いはシリコンオイル、脂肪酸エステル変成シリコンオイル等、その他、必要に応じて種々の添加剤、着色剤等を1種又は2種以上組み合わせて添加することが可能である。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物を食品用組成物に添加した場合は、カルシウム強化剤として機能を発揮し、牛乳、加工乳、乳飲料、果汁、コーヒー、紅茶、クリーム等の液状食品、ワイン、酒等のアルコール飲料、米飯、プリン、ゼリー、ヨーグルト、キャンデー、スナック菓子、パン、麺等の食品に配合され、風味等に優れた食品用組成物とされる。

本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物と食品との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定されるが、通常食品100重量部に対してリン酸カルシウム系微粒化合物0.01～5重量部、好ましくは0.1～1重量部である。必要に応じ、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アラビアガム、加工デンプン、ショ糖脂肪酸エステル、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸プロピレングリコールエステル、水溶性大豆多糖類、縮合リン酸塩、ガディガム、リン脂質及びアラビノガラクトン等の各種添加剤を1種又は2種以上添加してもよい。

他の組成成分として、その他の乳化剤、有機酸、アミノ酸、着色料、香料、調味料等のその他の成分を配合しても差し支えない。

また、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の水難溶性カルシウム塩の分散体や乳酸カルシウム、塩化カルシウム等の水可溶性カルシウム塩及び／又は塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等の水可溶性マグネシウム塩と併用しても差し支えない。

以下、実施例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本

発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

実施例 1

C a / P 比 = 1 . 6 7 になるように、濃度 1 0 重量%の塩化カルシウム水溶液（カルシウムイオン溶液）槽に 2 0 0 kg、濃度 1 0 重量%の第二リン酸ソーダ溶液（リン酸イオン溶液）槽に 1 5 3 kg、また、リン酸化及び p H 調整用として 2 4 重量%水溶液の苛性ソーダを用意した。

該塩化カルシウム溶液と第二リン酸ソーダ溶液の液温を共に 3 0 ℃ に調整した。第二リン酸ソーダ溶液 1 5 3 kg を滴下時間 3 0 分の流速で且つ、p H 6 . 5 ~ 7 . 5 の範囲で苛性ソーダをそれぞれ滴下し、攪拌羽根周速 3 m / s でリン酸化反応を行った。滴下開始 3 1 分後に、第二リン酸ソーダ溶液と苛性ソーダの滴下を終了した。

滴下終了後、そのままの状態に 5 時間熟成を行った。熟成後の p H は 6 . 2 であった。

次いで、化合液濃度を 5 . 0 重量%に調整後、攪拌羽根周速 1 m / s 、 1 5 0 ℃ (0 . 5 M P a) で 1 2 時間加熱処理を行った。

以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を膜洗浄機（神鋼パンテック社製、ロートセップ）を用いて水洗したところ、水道水の電気伝導度である 1 5 0 μ S / cm の値で平衡に達したため水洗を終了し、固形分濃度 3 0 重量%まで濃縮した。該濃縮液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T - 4 0 ）を該濃縮固形分に対し 5 重量%添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表 1 に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。また図 1 は、得られた粉体の T E M 写真である。

実施例 2

塩化カルシウム水溶液濃度及び第二リン酸ソーダ溶液の各濃度を 3

重量%に変更し、表面処理剤をポリカルボン酸系界面活性剤（日本油脂社製、AKM—0531）に変更する以外は、実施例1と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 3

リン酸源を第二リン酸カリウムに変更し、塩化カルシウム水溶液濃度及び第二リン酸カリウム溶液の各濃度を30重量%に変更し、反応温度を20℃に変更し、滴下時間を25分に変更し、リン酸化時のpHを7～8に変更する以外は、実施例1と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 4

頒布濃度を70℃に変更する以外は、実施例1と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 5

滴下時間を120分に変更する以外は、実施例1と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 6

リン酸源を第三リン酸ソーダに変更し、リン酸化時のpHを10～11に変更する以外は、実施例1と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表1に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 7

熟成時間を0.1時間に変更する以外は、実施例1と同様の方法で

リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表 1 に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 8

加熱処理温度を 120℃に変更する以外は、実施例 1 と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表 1 に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 9

錯体形成物質としてクエン酸無水物を 5 重量％を塩化カルシウム水溶液に添加した以外は、実施例 1 と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表 1 に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

実施例 10

表面処理をアラビアガムに変更する以外は、実施例 2 と同様の方法でリン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表 1 に得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
(a) Sw (m ² /g)	46	35	153	26	28	43	51	67	120	35
(b) Tg (mg/g)	35	29	66	84	33	82	42	68	88	29
(c) Dx50 (μm)	0.15	0.20	0.04	0.42	0.28	0.12	0.13	0.09	0.05	0.20
(d) Dx50/σx	5.5	5.0	7.5	2.0	6.5	6.5	2.8	8.5	8.6	5.0
(e) α (粒子の分散性)	1.0	1.0	5.8	5.1	1.4	1.6	1.5	3.5	1.2	0.8
(f) β (粒子の均一性)	1.8	1.9	2.8	3.2	2.4	2.2	2.7	2.0	2.4	1.9
植糸イオン(ppm)	300	400	100	50	500	<5	800	2000	12000	300
(g) Dxp (μm)	0.031	0.059	0.013	0.16	0.078	0.018	0.048	0.022	0.016	0.059
(h) Dyp/Dxp	53	76	65	26	82	45	46	33	76	76
結晶形態	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	リン酸水素カルシウム リン酸8水合物	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト 二リン酸カルシウム	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト	ハイドロキシアパタイト
Ca/P	1.67	1.67	1.69	1.45	1.67	1.55	1.62	1.65	1.72	1.67
粒子形状	柱状 (アスペクト比=5)	柱状 (アスペクト比=10)	柱状 (アスペクト比=2.0)	板状 (アスペクト比=10)	柱状 (アスペクト比=5)	柱状 (アスペクト比=5)	柱状 (アスペクト比=4)	柱状 (アスペクト比=4)	柱状 (アスペクト比=5)	柱状 (アスペクト比=10)
(1) カルシウム濃度 (重量%)	10	3	30	10	10	10	10	10	10	3
カルシウム化合物の種類	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂
錯体形成物質	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加量 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(2) リン濃度 (重量%)	10	3	30	10	10	10	10	10	10	3
リン化合物の種類	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	K ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄
(3) 反応温度 (°C)	30	30	20	70	30	30	30	30	30	30
(4) 滴下時間 (min)	30	30	25	30	120	30	30	30	30	30
(5) 攪拌羽周速 (m/s)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(6) リン酸化時のpH	6.5-7.5	6.5-7.5	7.0-8.0	6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5
(7) 熟成時間 (hr)	5	5	5	5	5	5	0.1	5	5	5
(8) リンカル濃度 (%)	5.0	1.5	15	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	1.5
(9) 加熱処理温度 (°C)	150	150	150	150	150	150	150	120	150	150
(10) 加熱処理pH	6.2	6.1	6.1	6.2	6.4	6.1	6.5	6.2	6.2	6.1
(11) 加熱処理時間 (hr)	12	12	15	12	12	12	12	12	12	12
(12) 攪拌羽周速 (m/s)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水洗液電導度 (μS/cm)	150	150	150	150	150	150	150	150	1000	150
表面処理剤	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	ボリアクリル酸ナトリウム	アラビアガム
表面処理量 (重量%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

比較例 1

日本国特開平 9 - 2 5 1 0 8 号公報の実施例 8 に記載の如く、濃度 8 重量%の炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）懸濁液と、濃度 5 重量%のリン酸溶液を用意した。

該炭酸カルシウム懸濁液とリン酸溶液の液温を共に 2 7 °C に調整した。次にリン酸溶液を、 $Ca/P = 1.67$ の割合で、 $pH 6.5 \sim 7.0$ の範囲を保持しながら炭酸カルシウム懸濁液に滴下し、攪拌羽根周速 6.0 m/s でリン酸化反応を行った。滴下開始 1 5 0 分後に滴下を終了した。滴下終了後、化合物濃度を 1.7 重量%に調整後、2 4 時間熟成した。

以上のようにして調製されたリン酸カルシウム水懸濁液を遠心脱水機を用いて固形分濃度 8 重量%に濃縮した。該懸濁液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-40）を該濃縮液固形分に対し 5 重量%添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リン酸カルシウム系微粒化合物粉体を調製した。表 2 に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

比較例 2

リン酸化及び pH 調整用として用いた苛性ソーダを使用しない以外は、実施例 1 と同様の製造方法で粉体を調整した。表 2 に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

比較例 3

市販のコロイド状ヒドロキシアパタイト（商品名：第三リン酸カルシウム、米山化学製）を用い、固形分濃度 3 0 重量%の水懸濁液を調製した。該懸濁液に水溶性界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成社製、T-40）をリン酸カルシウム固形分に対し 5 重量%添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し粉体を調製した。表

2 に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

比較例 4

日本国特開昭 5 5 - 8 4 3 2 7 の実施例 2 に記載の如く、下記の表に示す原料順に高剪断力ミキサー（特殊機化工業社製、TK ホモミキサー）にて混合・合成した。混合物の pH は 7. 2 であった。

原料	添加量 (g)	温度 (°C)	攪拌時間 (分)
水	773. 2		
水酸化カルシウム	3. 7	27	5
リン酸二カリウム	11. 2	30	5
水酸化マグネシウム	1. 9	29	5
クエン酸無水物	10. 0	29	10

表面処理剤としてアラビアガムをリン酸カルシウム固形分に対し 5 重量% 添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し粉体を調製した。表 2 に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

比較例 5

市販のコロイド状ヒドロキシアパタイト（商品名：第三リン酸カルシウム、米山化学製）を用い、固形分濃度 3 0 重量% の水懸濁液を調製した。該懸濁液にアラビアガムをリン酸カルシウム固形分に対し 5 重量% 添加し、攪拌後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し粉体を調製した。表 2 に、得られた粉体の各物性と製造条件を記載する。

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(a) Sw (m ² /g)	180	0.4	38	95	38
(b) T _g (mg/g)	155	84	45	350	31
(c) D _{x50} (μm)	1.7	28	0.08	0.05	0.08
(d) D _{x50} /σ _x	5.7	3.7	0.4	3.8	0.4
(e) α (粒子の分散性)	1.3	1.5	61	1.8	61
(f) β (粒子の均一性)	0.7	3.3	14.8	3.1	14.8
塩素イオン(ppm)	5<	60	5<	5<	5<
(g) D _{xp} (μm)	0.53	17	0.05	0.01	0.05
(h) D _{yp} /D _{xp}	11	250	17	95	17
結晶形態	ヘト'ロキシアパタイト	リン酸水素カルシウム	ヘト'ロキシアパタイト	リン酸三カルシウム水和物 クエン酸カルシウムの複合物	ヘト'ロキシアパタイト
Ca/P	1.67	1.05	1.67	1.96	1.05
粒子形状	花卉状 (多孔質形状)	板状	塊状	棒状 (アスペクト比=7)	塊状
(1) カルシウム濃度(重量%)	8	10		-	
カルシウム化合物の種類	-	CaCl ₂	市販の	-	市販の
錯体形成物質	-	-	ハイドロ	-	ハイドロ
添加量(重量%)	-	-	キシ	-	キシ
(2) リン濃度(重量%)	5	10	ア	-	ア
リン化合物の種類	H ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	パ	-	パ
(3) 反応温度(°C)	27	30	タイ	-	タイ
(4) 滴下時間(min)	150	30	ト	-	ト
(5) 攪拌羽根周速(m/s)	6	3		-	
(6) pH	6.5-7.5	6.5-7.5		-	
(7) 熟成時間(hr)	5	5		-	
(8) リンカル濃度(%)	1.7	4.5		-	
(9) 加熱処理温度(°C)	27	150		-	
(10) 加熱処理pH	7.5-8.5	4.8		-	
(11) 加熱処理時間(hr)	24	12		-	
(12) 攪拌羽根周速(m/s)	6	1		-	
水洗ろ液電導度(μS/cm)	150	150		-	
表面処理剤	ホ'リアクリル酸ナトリウム	ホ'リアクリル酸ナトリウム	ホ'リアクリル酸ナトリウム	-	
表面処理量(重量%)	5	5	5	アラビ'アガム 10	アラビ'アガム 5

実施例 11～19、比較例 6～8

前記実施例 1～9、比較例 1～3 で調製した粉体を用い、下記の方法により、フィルム用樹脂組成物を調製した。得られたフィルム用樹脂組成物の評価を表 3 に示す。

<フィルムの調製>

ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとを、エステル交換触媒として酢酸マグネシウムを、重合触媒としてトリメリット酸チタンを、安定剤として亜リン酸を、更にブロッキング防止剤として実施例 1～9、比較例 1～3 の粉体を添加して常法により重合し、ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂を得た。

該樹脂を 170℃で 3 時間乾燥した後、押出し機に供給し、熔融温度 280～300℃にて熔融し、目開き 11 μm の鋼線フィルターで高精度濾過した後、マルチマニホールド型共押出しダイを用いて未延伸フィルムを得た。

得られた未延伸フィルムを予熱し、更に低速・高速のロール間でフィルム温度 100℃にて縦方向 3.3 倍、横方向 4.2 倍に延伸し、最終的に厚さ 5 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。

得られたフィルムについて下記の方法で各種特性を測定し、評価した。

<コロナ処理ブロッキング剥離力>

ロール状フィルムの長手方向に 10 cm、幅方向に 20 cm の長方形に切り出したサンプルに、気温 25℃、湿度 50% の環境下でコロナ処理を施す。処理は春日電機製 CG-102 型の高周波電源を用いて以下の条件にて処理した。

電流：4.5 A

電極間距離：1.0 mm

処理時間：1. 2 m/分のスピードで電極間を通過

処理したフィルムを直ちに100 kg/cm²の圧力にて60℃×80%の環境下で17時間熟成（エージング）させた後、メカニカルテンションメーターにて幅10 cm当たりの剥離力を求めた。

<フィルム表面の粗大突起数>

フィルム表面にアルミニウムを0.5 μm厚みに蒸着した後、光学顕微鏡（ニコン社製、POTIPHOT）を用いて、微分干渉法により倍率400倍にて観察し、長手方向2 μm、幅方向5 μm以上の大きさの突起をカウントし、1 mm² 当たり個数に換算し、下記の基準で判定した。

◎：0～3個

○：4～7個

△：8～11個

×：12個以上

<磁気テープの製造及び特性評価>

二軸配向積層フィルム表面に、真空蒸着法により、コバルト100%の強磁性薄膜を0.2 μmの厚みになるように2層（各層厚約0.1 μm）形成し、その表面にダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜、更に含フッ素カルボン酸系潤滑層を順次設け、更にフィルム裏面に公知方法でバックコート層を設ける。その後、8 mm幅にスリットし、以下の市販の機器を用いてテープ特性を測定した。

使用機器：8 mmビデオテープレコーダー（ソニー社製、EDV-6000）

1) C/N測定（シバソク社製、ノイズメーター）

記録波長0.5 μm（周波数7.4 MHz）の信号を記録し、その再生信号の6.4 MHzと7.4 MHzの値の比をそのテープのC/Nとし、市販8 mmビデオ用蒸着テープのC/Nを0 dBとし、下記の基準

で判定する。

◎：市販 8 mmテープ対比+ 6 d B以上

○：市販 8 mmテープ対比+ 3 d B以上+ 6 d B未満

△：市販 8 mmテープ対比+ 1 d B以上+ 3 d B未満

×：市販 8 mmテープ対比+ 1 d B未満

2) ドロップアウト (シバソク社製、ドロップアウトカウンター)

3 μ sec / 10 d B以上のドロップアウトを10分間測定し、1分当たりの個数に換算し、下記の基準で判定する。

◎：ドロップアウト5個/分未満

○：ドロップアウト5～10個/分未満

△：ドロップアウト10～15個/分

×：ドロップアウト16個/分以上

3) 走行耐久性

前記した蒸着テープに4. 2 MHzの映像信号を記録し、25℃50%RH条件下でテープ走行速度41m/分、巻き戻し速度41分/分の走行を1回とし、合計200回繰り返した後の出力変動を調べる。この出力変動から次の基準で判定する。

◎：200回繰り返し後の出力変動が0 d B～-0. 3 d B

○：200回繰り返し後の出力変動が0 d B～-0. 6 d B

△：200回繰り返し後の出力変動が0 d B～-0. 9 d B

×：200回繰り返し後の出力変動が-1 d B以下

表3の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなるフィルム用樹脂組成物は、耐コロナ処理ブロッキングが良好で、蒸着金属膜型記録媒体として用いられた場合にも走行耐久性、電磁変換特性に優れ、ドロップアウトの極めて少ない良好な結果が得られた。

表3

	使用した粒子 の実施例又は 比較例	コロナ処理ブロッキング 剥離力 (g/10cm)	粗大突起数	C/N測定	ドロップアウト	走行耐久性
実施例11	実施例1	8	◎	○	○	○
実施例12	実施例2	9	◎	○	◎	◎
実施例13	実施例3	16	△	△	△	△
実施例14	実施例4	17	△	△	△	△
実施例15	実施例5	13	○	○	○	○
実施例16	実施例6	11	△	△	△	△
実施例17	実施例7	14	○	○	○	○
実施例18	実施例8	16	○	△	◎	○
実施例19	実施例9	11	○	△	△	△
比較例6	比較例1	15	△	×	×	×
比較例7	比較例2	破断	×	×	×	×
比較例8	比較例3	破断	×	×	×	×

実施例 20～28、比較例 9～11

下記組成に基づき、前記実施例 1～9、比較例 1～3 で調製した粉体を受層材料として分散し、昇華型熱転写フィルム用樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物を乾燥膜厚 10 μm となるようにポリエステルフィルム上に塗布、乾燥し、得られた昇華型熱転写フィルム用樹脂組成物の評価を表 4 に示す。

(受層用フィルムの調製)

各試料 (実施例 1～9、比較例 1～3 の各粉体)	5 重量部
ポリエステル	5 重量部
酢酸エチル	10 重量部
トルエン	10 重量部

1) フィルム製造時の状況

ブロッキングを起こさず安定的に成膜ができたかどうかを目視で判断した。

2) 画像濃度 (印字むら) 評価

A6 サイズにカットした熱転写受層シートに対し、市販の昇華転写インクリボン (キャラベルデータシステム社製プリンタ用プリントセット P-PS100 付属) 及び市販のプリンタ (ボン電気社製熱転写型ラベルプリンタ BLP-323) を用い、印字スピード 100 mm/秒、ヘッド印圧 18 V で印字した。この画像濃度を下記の基準により目視評価した。

◎ : 濃度むらや印字のかすれ、飛びがなく、極めて鮮明な画像が得られた。

○ : ごく僅かに濃度むらや印字のかすれ、飛びがあるが、鮮明な画像が得られた。

△ : 僅かに濃度濃度むらや印字のかすれ、飛びがあるが、良好な画

像が得られた。

×：濃度濃度むらや印字のかすれ、飛びがあり、鮮明な画像が得られなかった。

3) シワの評価

上記2)で評価したシートを用い、シワの発生を下記の基準により目視評価した。

◎：シワの発生が全くなかった。

○：ごく僅かにシワの発生がみられた。

△：僅かにシワの発生がみられた。

×：シワの発生がはっきりみられた。

表4の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなる熱転写フィルム用樹脂組成物は、印字ムラやシワが少ない良好な結果が得られた。

表4

	使用した粒子 の実施例又は 比較例	フィルム製造時の状況	画像濃度 (印字むら)	シワの発生
実施例20	実施例1	安定	◎	◎
実施例21	実施例2	安定	○	◎
実施例22	実施例3	破断単発	○	△
実施例23	実施例4	破断単発	△	△
実施例24	実施例5	安定	△	○
実施例25	実施例6	安定	○	△
実施例26	実施例7	破断単発	○	△
実施例27	実施例8	安定	△	△
実施例28	実施例9	安定	△	△
比較例9	比較例1	破断多発	×	△
比較例10	比較例2	破断多発・成膜不能	-	-
比較例11	比較例3	破断多発	×	×

実施例 29～31、比較例 12～14

実施例 1～3、比較例 1～3 で調製した粉体を下記組成に基づき液晶ディスプレイ用反射防止樹脂フィルム組成物を調製した。また実施例、比較例の粉体を使用しないものをブランクとした。表 5 に特性評価の結果を示す。

<反射防止フィルムの調製>

(防眩層形成塗工液の配合)

ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂	100 重量部
紫外線重合開始剤	5 重量部
トルエン溶媒	500 重量部

(反射防止形成剤の配合)

各試料 (実施例 1～3、比較例 1～3 の各粉体)	1 重量部
トリデカフルオロヘキシルトリエトシキシラン	50 重量部
エタノール	500 重量部

厚さ 100 μm のトリアセチルセルロースフィルム (透明器材フィルム) 片面に、バーコータにて上記防眩層形成塗工液を塗工し、溶剤乾燥後、紫外線照射し硬化処理し、厚さ 3 μm の防眩層を形成させた。該防眩層上に、上記反射防止形成剤を乾燥・硬化時に平均厚み約 100 nm になるよう塗工し反射防止フィルムを得た。

<反射防止フィルムの評価>

1) 鏡面反射率: Y 値

島津製作所製 UV-2400 を用いた。反射率が低い程、表示面の視認性が高い。

2) 全光線透過率: %

スガ試験機 (株) のヘイズメーター HGM-2DP を用いた。

3) 塵付着性

反射防止フィルムの反射防止層面に約1mm角に切った紙片をまぶしかけ、その付着性を下記の基準により評価した。

○：紙の付着個数が5個未満

△：紙の付着個数が5個以上10個未満

×：紙の付着個数が10個以上

表5の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなる（反射防止）フィルム用樹脂組成物は、表示視認性が良好で塵の付着性が少ない好ましい結果が得られた。

表5

	使用した粒子 の実施例又は 比較例	鏡面反射率:Y 値(%)	全光線透過率 (%)	塵付着性
実施例29	実施例1	2.4	91	○
実施例30	実施例2	1.9	92	○
実施例31	実施例3	2.8	89	△
比較例12	比較例1	3.2	90	×
比較例13	比較例2	4.5	92	×
比較例14	比較例3	3.8	83	×
ブランク	—	1.8	93	×

実施例 35～37、比較例 15～17

実施例 1～3、比較例 1～3 で調製した粉体を下記組成に基づき液晶ディスプレイ用光学補償樹脂フィルム組成物を調製した。また実施例、比較例の粉体を使用しないものをブランクとした。表 6 に特性評価の結果を示す。

<光学補償フィルムの調製>

(フィルムの配合)

ポリカーボネート樹脂	100 重量部
各試料（実施例 1～3、比較例 1～3 の各粉体）	5 重量部

ビスフェノール A とホスゲンとの重合縮合からなら市販のポリカーボネート（帝人化成製、パンライト C1400）に各試料を配合して製膜し、延伸温度 160℃、延伸倍率 1.2 倍で一軸延伸することにより二分の一波長フィルムを得た。

該二分の一波長フィルムを用いて、入射側偏光フィルム偏光軸を 0 度、第一の二分一波長フィルムの遅相軸を 22.5 度、第二の二分の一波長フィルムの遅相軸を 67.5 度、出射側偏光フィルム偏光軸を 90 度として、この順番で粘着剤を用いて貼り合わせた。この積層フィルムの（450 nm、550 nm、700 nm の）透過率スペクトルを表 6 示す。

表 6 の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなる（光学補償）フィルム用樹脂組成物は、全波長域で透過率が安定的に高い結果が得られた。

表6

	使用した粒子 の実施例又は 比較例	測定波長 400nm	測定波長 550nm	測定波長 700nm
実施例35	実施例1	95.8	96.0	95.9
実施例36	実施例2	96.1	96.3	96.2
実施例37	実施例3	95.1	95.4	95.2
比較例15	比較例1	87	95.5	94.8
比較例16	比較例2	<80	95.4	93.8
比較例17	比較例3	82	95.5	94.3
ブランク	—	<80	95.3	93.3

実施例 38～46、比較例 18～20

実施例 1～9、比較例 1～3 で調製した粉体を下記組成に基づき製紙用（インク吸収層塗層用）樹脂組成物を調製した。表 7 に記録特性評価の結果を示す。

（原料及び処方）

各試料（実施例 1～9、比較例 1～3 の各粉体）	100 重量部
ポリビニルアルコール	45 重量部
アンモニウムクロライド	5 重量部
水	300 重量部

一方、基体として坪量 70 g/m^2 の上質紙を使用し、この基体上に上記の塗工用組成物を乾燥塗工量 15 g/m^2 の割合でブレードコーター法により塗層し、常法により乾燥させて記録用紙を得た。

<記録特性評価>

1) ドット形状係数

市販のインジェットプリンタ（EPSON社製PM-930C）を用い、ブラックインクからなる単色ドットを印字し、インクの滲みの評価として、画像解析装置（ルーゼックス5000、ニレコ社製）にて、ドット周囲長及びドット面積を測定し、形状係数SF2を計算した。形状係数SF2は、真円に近いもののほど100に近くなる指標である。

2) インク吸収性及び画像の鮮明性評価

重色ベタ印字部分の境界部分のインクの滲み具合を、目視判定した。吸収性の良いものから順に◎、○、△、×、と4段階ランク分けした。

3) 画像濃度の評価

ブラックインクでベタ印字した部分を、反射濃度計（マクベスRD918）を用いて測定した。数値が高いほど画像濃度が高く良好である

が、1. 40以上あれば良好とした。

4) 塗層強度の評価

黒布でインク受層表面を擦り、黒布に付着した塗層量を下記の基準により目視評価した。

◎：付着しない。

○：ごく僅かに付着する。

△：僅かに付着する。

×：付着が目立つ。

5) 光沢感

光沢感は、印字部に対して20°の横角度から下記の基準により目視判定した。

◎：銀塩方式のカラー写真と同じレベルの光沢感がある。

○：カラー写真より劣るが、高い光沢感がある。

△：塗工紙印刷並みの光沢感がある。

×：一般PPC並みの光沢感がある。

6) 総合評価

艶消し塗料としての適性を、総合判定として下記の4ランクで評価した。

A：記録用紙として好ましい。

B：記録用紙として比較的好ましい。

C：記録用紙としてどちらかと言えば好ましくない。

D：記録用紙として好ましくない。

表7の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなる製紙用樹脂組成物は、印字速度が高速である最新のインクジェットプリンタを使用してもインクの吸収性が良好で、印字された画像濃度、塗層強度、光沢感ともに好ましい結果が得られた。

表7

	使用した粒子 の実施例又は 比較例	ドット形状係数	インクの吸収性 及び鮮明性	画像濃度	塗層強度	光沢感	総合評価
実施例38	実施例1	110	○	1.55	◎	◎	A
実施例39	実施例2	105	△	1.48	◎	◎	A
実施例40	実施例3	135	◎	1.65	△	△	B
実施例41	実施例4	110	△	1.42	△	△	B
実施例42	実施例5	130	△	1.48	○	△	B
実施例43	実施例6	120	○	1.46	△	○	B
実施例44	実施例7	115	△	1.49	○	○	B
実施例45	実施例8	130	○	1.41	○	○	B
実施例46	実施例9	110	◎	1.68	○	◎	A
比較例18	比較例1	120	△	1.31	△	×	C
比較例19	比較例2	1000>	×	0.35	×	×	D
比較例20	比較例3	280	×	1.19	×	×	D

実施例 47、比較例 21～22

実施例 10、比較例 4～5 で調製した粉体を用い下記の方法で、食品添加剤試験及び食品組成物試験を行った。表 8 に結果を示す。

<食品用添加剤試験>

1) 沈殿評価

ミネラル含有量が 0.5 重量%になるように水希釈した後、該希釈溶液を 100 ml のメスシリンダーにとり、10℃で静置し、各種ミネラルの沈殿に生じる透明部分とミネラルの分散部分の着色部分の界面の高さの経時変化、沈降物量の経時変化を目視判断し、各水分散液の水における安定性を調べた。メスシリンダーに刻まれた ml 単位の表示を読みとり、下記の基準より判定した。

(界面高さ)

- ◎：界面が 95 ml 以上である。
- ：界面が 90 ml 以上 95 ml 未満である。
- △：界面が 80 ml 以上 90 ml 未満である。
- ×：界面が 80 ml 未満である。

(沈殿物の量)

- ◎：ほとんど確認できない。
- ：僅かに沈殿物が確認できる。
- △：1 mm 未満程度の沈殿がある。
- ×：1 mm 以上の沈殿がある。

2) カルシウム強化牛乳の特性評価

カルシウム合計量が 25 g になるように量りとり、60℃で溶解させたバター 400 g 中に分散させ、これを脱脂粉乳中に添加攪拌し、次いで殺菌を行いカルシウム強化牛乳 10 L を得た。該カルシウム強化牛乳を 100 ml のメスシリンダー数本にとり、5℃で保存し、定期的に

メスシリンダー中の牛乳を静かに廃し、メスシリンダー底部に残存している沈降物の量の経時変化を目視観察した。また、該カルシウム強化牛乳について老若男女50名の健常者をパネラーとして選定し、各々風味に関する判定の平均値を調べた。

(沈殿物の量)

- ◎：ほとんど確認できない。
- ：僅かに沈殿物が確認できる。
- △：少し沈殿物が確認できる。
- ×：かなり大量の沈殿物が確認できる。

(風味)

- 5：風味が良好である。
- 4：風味に関し、特に気にならない。
- 3：風味に関し、不快ではないが気になる。
- 2：風味に関し、やや不快感がある。
- 1：風味に関し、不快感がある。

表8の結果から明らかなように、本発明のリン酸カルシウム微粒化合物を添加してなる食品組成物は、沈殿の問題が少なく実際の試飲試験において良好な風味である結果が得られた。

表8

	使用した粒子 の実施例又は 比較例	沈殿評価		カルシウム強化牛乳評価	
		界面高さ	沈殿物の量	沈殿物の量	風味
実施例47	実施例10	◎	○	○	4.6
比較例21	比較例4	◎	◎	◎	1.4
比較例22	比較例5	×	×	△	4.3

産業上の利用可能性

叙上のとおり、本発明のリン酸カルシウム系微粒化合物は、粒子が均一で、分散性が良く、且つ熱安定性に優れており、例えば、フィルム用樹脂に添加した場合には耐ブロッキング性や光学特性に優れた樹脂組成物を、また製紙用樹脂に添加した場合は印刷適性に優れた樹脂組成物を、更に、食品に添加した場合は、沈降しにくく、風味の良好なカルシウム強化牛乳等の食品組成物を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記の式 (a) ~ (d) を満足することを特徴とするリン酸カルシウム系微粒化合物。

$$(a) \quad 20 \leq S_w \leq 300 \quad (\text{m}^2 / \text{g})$$

$$(b) \quad 1 \leq T_g \leq 150 \quad (\text{mg} / \text{g})$$

$$(c) \quad 0.005 \leq D_{x50} \leq 0.5 \quad (\mu\text{m})$$

$$(d) \quad 1.5 \leq D_{x50} / \sigma_x \leq 20$$

但し、

S_w : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g)

T_g : 250 ~ 500℃までのリン酸カルシウム系微粒化合物
1g当たりの熱減量 (mg / g)

D_{x50} : 透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、算出した大きな
粒子側から起算した累計50%のときの平均直径 (μm)

σ_x : 標準偏差 $\{ \ln (D_{x16} / D_{x50}) \}$

D_{x16} : 透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、算出した大きな
粒子径側から起算した累計84%のときの平均直径 (μm)

2. 下記の式 (e) ~ (f) を満足することを特徴とする請求項1記載
のリン酸カルシウム系微粒化合物。

$$(e) \quad 0.5 \leq \alpha \leq 5 \quad \text{但し、} \alpha = D_{xs50} / D_{x50}$$

$$(f) \quad 0 \leq \beta \leq 3 \quad \text{但し、} \beta = (D_{xs90} - D_{xs10}) / D_{xs50}$$

但し、

α : 分散係数

D_{xs50} : レーザー回折式 (島津製作所社製: SALD-200)

0)における粒度分布において、大きな粒子側から起算した重量累計50%平均粒子径(μm)

β : シャープネス

D_{xs90} : レーザー回折式(島津製作所社製: SALD-2000)における粒度分布において、大きな粒子側から起算した重量累計10%のときの粒子径(μm)

D_{xs10} : レーザー回折式(島津製作所社製: SALD-2000)における度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計90%のときの粒子径(μm)

3. 下記の式(g)~(h)を満足することを特徴とする請求項1又は2記載のリン酸カルシウム系微粒化合物。

(g) $0.005 \leq D_{xp} \leq 0.5$ (μm)

(h) $20 \leq D_{yp} / D_{xp} \leq 200$

但し、

D_{xp} : 水銀圧入法において、細孔範囲0.005~0.5 μm の範囲における細孔分布において、水銀圧入増加量(積算細孔容積増加量/ \log 平均細孔直径)が最大値(D_{ys})となる平均細孔直径(μm)

D_{yp} : 水銀圧入増加量の最大値(mg / l)

D_{yp} / D_{xp} : 平均細孔径量

4. リン酸カルシウム系微粒化合物の結晶形態が、ハイドロキシアパタイトを主成分とすることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のリン酸カルシウム系微粒化合物。

5. カルシウム化合物と水溶性リン酸化合物とをpH5~12の範囲で反応させてリン酸カルシウム化合物を合成し、次いで0.1~24時間熟成を行い、さらに95~180 $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理することを特徴

とするリン酸カルシウム系微粒化合物の製造方法。

6. 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリン酸カルシウム系微粒化合物が樹脂に添加されてなることを特徴とする樹脂組成物。
7. 樹脂がフィルム用樹脂であり、該樹脂 100 重量部に対しリン酸カルシウム系微粒化合物が 0.01 ～ 10 重量部添加されてなることを特徴とする請求項 6 記載の樹脂組成物。
8. 樹脂が製紙用樹脂であり、該樹脂 100 重量部に対しリン酸カルシウム系微粒化合物が 10 ～ 1000 重量部添加されてなることを特徴とする請求項 6 記載の樹脂組成物。
9. 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリン酸カルシウム系微粒化合物が食品に添加されてなることを特徴とする食品組成物。
10. 食品 100 重量部に対しリン酸カルシウム系微粒化合物が 0.01 ～ 5 重量部添加されてなることを特徴とする請求項 9 記載の食品組成物。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B25/32, C08K3/32, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B25/32, C08K3/32, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-25108 A (Maruo Calcium Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims; Par. No. [0001]; examples & WO 97-3016 A & EP 838430 A & US 6033780 A	1-10
A	JP 2001-287903 A (Asahi Kasei Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims; Par. Nos. [0029], [0039] to [0042]; examples; tables 1, 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-274822 A (Asahi Kasei Corp.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; examples; tables 1, 2 (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April, 2004 (20.04.04)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C01B25/32 C08K3/32 C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C01B25/32 C08K3/32 C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-25108 A(丸尾カルシウム株式会社)1997. 1. 28 特許請求の範囲, 【0001】, 実施例&WO 97-3016 A&EP 838430 A&US 6033780 A	1-10
A	JP 2001-287903 A(旭化成株式会社)2001. 10. 16 特許請求の範囲, 【0029】, 【0039】-【0042】, 実施例、表1, 2 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-274822 A(旭化成株式会社)2002. 9. 25 特許請求の範囲; 実施例、表1, 2 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20. 04. 2004

国際調査報告の発送日 11. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大工原 大二

4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416